

2/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015255587 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2003-316516/\*200331\*

**Composition for oxidation dyeing of keratinic fibers, especially human hair, comprises a p-(1,4-diazepan-1-yl)aniline developer**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: SABELLE S; TERRANOVA E

Number of Countries: 098 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

**FR 2828488** A1 20030214 FR 200110597 A 20010808 200331 B

WO 200314093 A1 20030220 WO 2002FR2822 A 20020807 200331

Priority Applications (No Type Date): FR 200110597 A 20010808

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2828488 A1 38 C07D-243/08

WO 200314093 A1 F C07D-243/08

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA  
CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL  
IN

IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO  
NZ

PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA  
ZW

Designated States (Regional): AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB  
GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM  
ZW

Abstract (Basic): \*FR 2828488\* A1

NOVELTY - Composition for oxidation dyeing of keratinic fibers  
comprises a p-(1,4-diazepan-1-yl)aniline developer (I).

DETAILED DESCRIPTION - Composition for oxidation dyeing of  
keratinic fibers comprises a developer of formula (I);

R1=halo or (un)saturated linear, branched or cyclic 1-6C  
hydrocarbonyl in which one or more C atoms can be replaced by O, N, S or  
SO<sub>2</sub> or by halo if the C atom is terminal;

n=0-4;

R2=H; (un)saturated alkyl optionally substituted with COOH,  
alkanoyl, alkoxy carbonyl, CONH<sub>2</sub>, mono- or dialkylcarbamoyl or  
heterocyclyl; (un)saturated alkyl optionally substituted with OH,  
alkoxy, NH<sub>2</sub>, mono- or dialkylamino, SH or halo; alkanoyl;  
alkoxy carbonyl; mono- or dialkylcarbamoyl; CONH<sub>2</sub>; or C(NR<sub>5</sub>)NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

R5-R7=H, 1-4C alkyl or hydroxyalkyl;

R3=H, (un)saturated alkyl, OH, hydroxyalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, alkanoyl, hydroxyalkoxyalkyl, NH<sub>2</sub>, mono- or dialkylamino, aminoalkyl (optionally N-substituted by 1 or 2 of alkyl, acetyl and hydroxyalkyl), hydroxy-amino-alkyl, COOH, carboxyalkyl, CONH<sub>2</sub>, carbamoylalkyl, alkoxycarbonyl or mono- or dialkylcarbamoyl;

R4=(un)saturated alkyl, hydroxyalkyl, alkoxyalkyl, alkanoyl, hydroxyalkoxyalkyl, aminoalkyl (optionally N-substituted by 1 or 2 of alkyl, acetyl and hydroxyalkyl), hydroxy-amino-alkyl, COOH, carboxyalkyl, CONH<sub>2</sub>, carbamoylalkyl, alkoxycarbonyl or mono- or dialkylcarbamoyl;

m=0-4.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a method for dyeing keratinic fibers, comprising applying the above composition to the fibers and developing the color with an oxidizing agent.

USE - The composition is useful for dyeing keratinic fibers, especially human hair.

ADVANTAGE - The composition gives strong colors with low selectivity and good fastness.

pp; 38 DwgNo 0/0

Derwent Class: D21; E13; E24

International Patent Class (Main): C07D-243/08

International Patent Class (Additional): A61K-007/13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

**2 828 488**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

**01 10597**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 07 D 243/08, A 61 K 7/13

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 08.08.01.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.02.03 Bulletin 03/07.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : SABELLE STEPHANE et TERRA-  
NOVA ERIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION POUR LA TEINTURE DE FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE  
PARAPHENYLENEDIAMINE SUBSTITUEE PAR UN RADICAL DIAZACYCLOHEPTANE.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition pour la tein-  
ture par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des  
cheveux humains, comprenant une base d'oxydation du  
type paraphénylènediamine substituée par un radical diaza-  
cycloheptane.

L'invention concerne aussi le procédé de teinture des fi-  
bres mettant en oeuvre cette composition, ainsi que les  
composés nouveaux du type précédemment cité.

FR 2 828 488 - A1



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE DE FIBRES KERATINIQUES  
CONTENANT UNE PARAPHÉNYLENIEDIAMINE SUBSTITUÉE PAR UN RADICAL  
DIAZACYCLOHEPTANE**

L'invention a pour objet une composition pour la teinture par oxydation des  
5 fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant une base  
d'oxydation du type paraphénylènediamine substituée par un radical  
diazacycloheptane. L'invention concerne aussi le procédé de teinture des fibres  
mettant en œuvre cette composition, ainsi que les composés nouveaux du type  
précédemment cité.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant  
d'oxydation, appelés généralement bases d'oxydation, tels que des ortho ou  
paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés  
hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement  
15 colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un  
processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
bases d'oxydation en les associant à des modificateurs de coloration appelés  
généralement coupleur, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines  
20 aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés  
hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et  
des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation,  
25 doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans  
l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que  
la lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et  
les frottements.

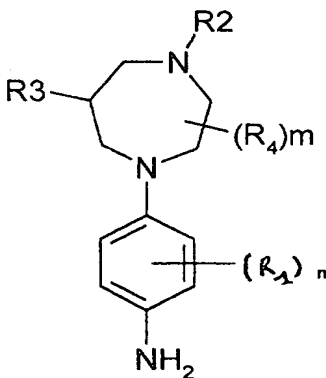
30 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs,  
et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts

de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui est en général différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il est déjà connu d'utiliser des dérivés 1,4-diazacycloheptane pour la coloration par oxydation de fibres kératiniques. Par exemple, le brevet US 6 165 230 décrit une composition tinctoriale contenant des dérivés 1,4-diazacycloheptane substitués sur les deux atomes d'azote du cycle par un groupement aminobenzène qui permet d'obtenir des colorations intenses.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions pour la teinture de fibres kératiniques ne présentant pas les inconvénients de celles de la technique antérieure. En particulier, le but de la présente invention est de fournir des compositions qui présentent des teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en particulier dans les nuances fondamentales.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques comprenant une base d'oxydation de formule (I) suivante et/ou les sels d'addition correspondants :



(I)

dans laquelle :

20

• R<sub>1</sub> représente

- un atome d'halogène, de préférence chlore ou brome ;

- une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant

25

former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone pouvant

être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupement  $\text{SO}_2$ , ou lorsque le carbone est terminal par un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome ; ledit radical  $\text{R}_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- 5 •  $n$  est compris entre 0 et 4 inclus, étant entendu que lorsque  $n$  est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux  $\text{R}_1$  peuvent être identiques ou différents,
- $\text{R}_2$  représente
- un atome d'hydrogène ;
  - un radical alkyle pouvant être insaturé, non substitué ou substitué par un ou plusieurs
- 10 radicaux carboxylique, alkylcarbonyle, alcoxycarbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkylcarbamoyle, hétérocyclique azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4, 5, 6 ou 7 atomes ;
- un radical alkyle pouvant être insaturé, substitué en position 2 ou plus par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, amino, mono- ou di-alkylamino, thiol ou halogène ;
- 15 - un radical alkylcarbonyle ;
- un radical alcoxycarbonyle ;
  - un radical mono- ou di-alkylcarbamoyle ;
  - un radical carbamoyle ;
  - un radical  $\text{R}_6\text{R}_7\text{N}-\text{C}=\text{NR}_5$ - où  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  représentent un hydrogène, un radical alkyle
- 20 en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou un radical hydroxyalkyle, de préférence  $\text{R}_5$  est l'hydrogène et  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  sont choisis parmi l'hydrogène ou un méthyle,
- $\text{R}_3$  représente
- un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle pouvant être insaturé ;
- 25 - un radical hydroxy,
- un radical hydroxyalkyle ;
  - un radical alcoxy ;
  - un radical alcoxyalkyle ;
  - un radical alkylcarbonyle ;
- 30 - un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical amino,
  - un radical moalkylamino ou dialkylamino ;



- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle ou hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy- et amino- alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- 5 - un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxy-carbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- 10 ◦  $R_4$  représente
  - un radical alkyle pouvant être insaturé ;
  - un radical hydroxyalkyle ;
  - un radical alcoxyalkyle ;
  - un radical alkylcarbonyle ;
- 15 - un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy- et amino- alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- 20 - un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxy-carbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- 25 ◦  $m$  est compris entre 0 et 4 inclus, étant entendu que lorsque  $m$  est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux  $R_4$  peuvent être identiques ou différents.

Les composés de formule (I) sont des paraphénylène diamines substituées par un substituant du type 1,4-diazacycloheptane, substituant aussi appelé dans la littérature 1,4-diazépane.

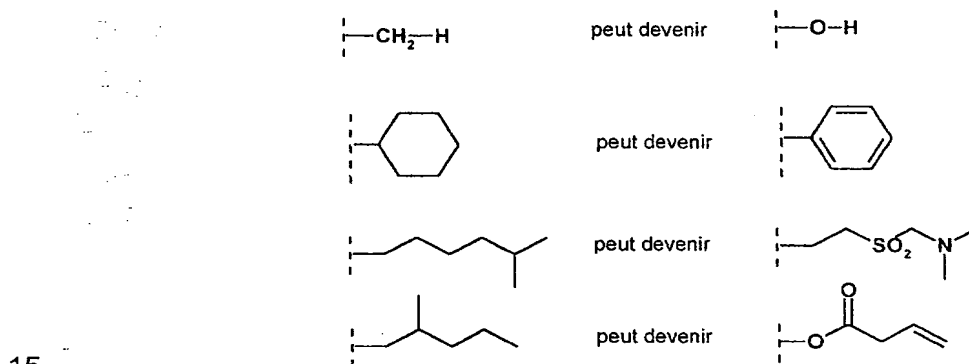
- 30 Dans les définitions ci dessus, les radicaux ou groupes alkyle sont linéaires ou ramifiés et comprennent, sauf autre indication, de 1 à 10 atomes de carbone, de

préférence 1 à 6 atomes de carbone. Un radical alcoxy est un radical alkyl-O, le groupe alkyle étant tel que défini précédemment.

On entend par un radical alkyle insaturé, un alkyle de 2 à 10 atomes de carbone et comprenant une ou plusieurs doubles et/ou triples liaisons.

5 Un radical alkyle substitué est un alkyle mono ou polysubstitué. Par exemple, un hydroxyalkyle ou un aminoalkyle est un alkyle qui peut être substitué par un ou plusieurs groupe hydroxy ou amino. Un radical alkyle substitué en position 2 ou plus est un alkyle de formule  $-\text{CH}_2-\text{R}$ , R étant un alkyle substitué.

10 Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué qu'un ou plusieurs des atomes de carbone du radical  $\text{R}_1$  peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $\text{SO}_2$ , et/ou que ledit radical  $\text{R}_1$  peut contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



15

Lorsque n est égal à 0, le cycle benzénique est  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-$ .

Dans la formule (I), lorsque n est différent de zéro, le radical  $\text{R}_1$  est par exemple choisi parmi un atome de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxy éthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

25 Lorsque n est différent de zéro,  $\text{R}_1$  est de préférence un radical alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, alcoxy, hydroxyalcoxy. Dans ce cas,  $\text{R}_1$  peut être choisi

parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, 2-hydroxyéthoxy et plus préférentiellement, un radical méthyle, un radical hydroxyméthyle ou un radical 1,2-dihydroxyéthyle.

Selon un mode de réalisation préféré, les bases d'oxydations de formule (I) sont telles que  $n$  est égal à 0 ou 1.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le radical  $R_2$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, un radical alkyle substitué par un hétérocyclique azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé ou insaturé, à 4, 5, 6 ou 7 atomes, un radical alcoxycarbonyle, un radical alkyle substitué en position 2 ou plus par un ou plusieurs radicaux hydroxy. Dans ce cas,  $R_2$  peut être choisi parmi le radical 2-hydroxyéthyle, le radical 3 (1-pyrrolidiny)propyle, le radical méthyle, le radical acétyle, l'hydrogène, et de façon plus préférentielle le radical 2-hydroxyéthyle, le radical méthyle ou l'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention,  $R_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino, un radical carboxyle. Dans ce cas,  $R_3$  peut être choisi parmi l'hydrogène, le radical hydroxyle, le radical carboxyle, le radical amino, le radical hydroxyméthyle, le radical aminométhyle. Parmi ces substituants,  $R_3$  représente plus préférentiellement un radical hydrogène.

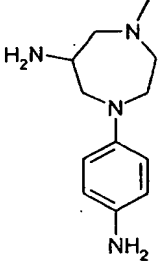
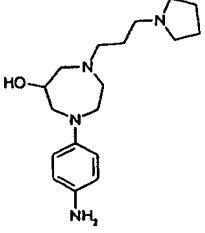
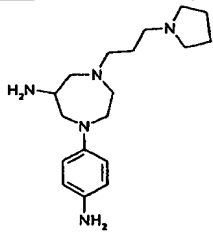
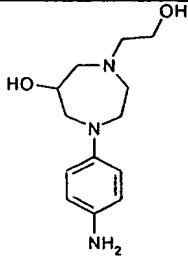
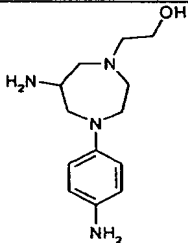
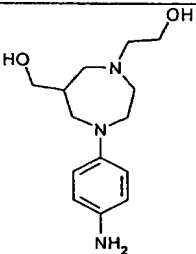
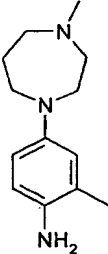
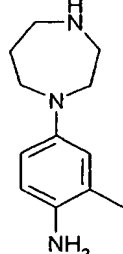
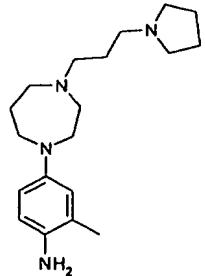
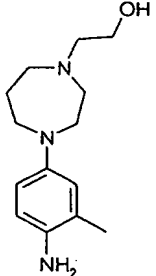
Selon un mode de réalisation particulier,  $R_4$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino, un radical carboxyle.  $R_4$  représente de façon préférentielle l'hydrogène.

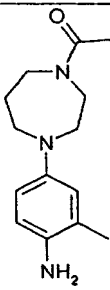
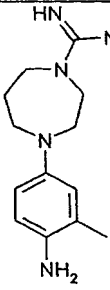
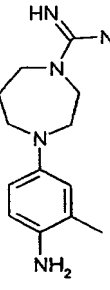
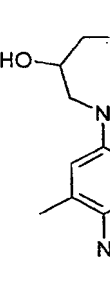
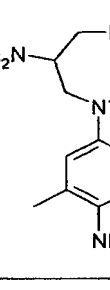
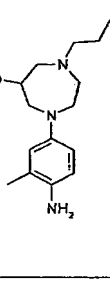
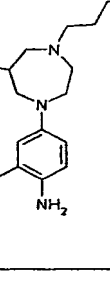
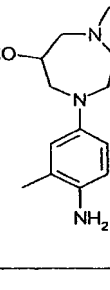
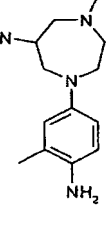
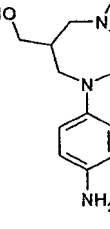
Le carbone substitué par  $R_3$  ou par  $R_4$ , peut être de configuration (R) et/ou (S).

Les sels d'addition correspondant à la formule (I) peuvent être des sels d'addition avec un acide ou des sels d'addition avec une base.

Parmi les bases d'oxydation de formule (I), on peut citer les composés suivants ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base:

formule	Nomenclature	formule	nomenclature
	4-(4-Méthyl-[1,4]diazepan-1-yl)-phénylamine		4-[1,4]Diazepan-1-yl-phénylamine
	4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine		2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol
	1-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanone		4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepane-1-carboxamidine
	4-(4-Amino-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazepane-1-carboxamidine		1-(4-Amino-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ol

	1-(4-Amino-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ylamine		1-(4-Amino-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ol
	1-(4-Amino-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ylamine		1-(4-Amino-phényl)-4-(2-hydroxy-ethyl)-[1,4]diazepan-6-ol
	2-[6-Amino-4-(4-amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol		2-[4-(4-Amino-phényl)-6-hydroxyméthyl-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol
	2-Méthyl-4-(4-méthyl-[1,4]diazepan-1-yl)-phénylamine		4-[1,4]Diazepan-1-yl-2-méthyl-phénylamine
	2-Méthyl-4-[4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine		2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol

	1-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanone		4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepane-1-carboxamide
	4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazepane-1-carboxamide		1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ol
	1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ylamine		1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ol
	1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ylamine		1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-(2-hydroxy-ethyl)-[1,4]diazepan-6-ol
	2-[6-Amino-4-(4-amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol		2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-6-hydroxyméthyl-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol

De préférence, les bases d'oxydation de formule (I) sont choisies parmi les composés suivants ou leurs sels d'addition avec un acide ou une base

- la 4-(4-Méthyl-[1,4]diazepan-1-yl)-phénylamine
- la 4-[1,4]Diazepan-1-yl-phénylamine
- 5 - la 4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine
- la 2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol
- la 4-[1,4]Diazepan-1-yl-2-méthyl-phénylamine
- 1-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanone
- 4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepane-1-carboxamidine
- 10 - 4-(4-Amino-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazepane-1-carboxamidine
- 1-(4-Amino-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ol
- 2-Méthyl-4-(4-méthyl-[1,4]diazepan-1-yl)-phénylamine
- 2-Méthyl-4-[4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine
- 2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol
- 15 - 1-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanone
- 4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepane-1-carboxamidin
- 4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazepane-1-carboxamidine
- 1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ol.

20 Dans la composition de la présente invention, la ou les bases d'oxydation de formule (I) sont en général présente en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et préférentiellement entre 0,005 et 6 %.

25 Les composés de la présente invention peuvent être obtenus par analogie avec des procédés de préparation décrits dans la littérature, voir notamment la demande de brevet DE 4 241 532 (AGFA).

30 La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles. Ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, par exemple les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl  
 5 paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl  
 10 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la  
 15 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, le 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- $\beta$  hydroxyéthylamino 5-amino toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la  
 20 paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la  
 25 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl)



éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl

pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 5            Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le
- 10    4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino
- 15    1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels
- 20    d'addition avec un acide.

Les bases d'oxydation additionnelles sont en général présentes en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et préférentiellement de 0,005 à 6 %.

- La composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs
- 25    conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

- A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -
- 30    hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -

hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et préférentiellement de 0,005 à 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention pour les bases d'oxydation de formule (I), les bases d'oxydation additionnelles et les coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre de l'invention sont par exemple choisis parmi les sels d'addition avec la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents  
10 épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents  
15 filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

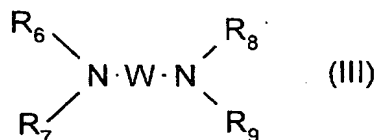
Ces adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses  
20 attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être  
25 ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,  
30 l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



5

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

10

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition de l'invention.

20

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition selon la présente invention, la couleur étant révélée à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

25

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment pour la composition de l'invention.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie entre 3 et 12 environ, et préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition pour la teinture définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Enfin l'invention a également pour objet le produit coloré susceptible d'être obtenu par condensation oxydative de la composition de la présente invention. Cette composition comprend au moins une base d'oxydation de formule (I) telle que définie ci-dessus en présence d'au moins agent oxydant tel que défini précédemment et éventuellement en présence d'au moins un coupleur et/ou d'au moins une base d'oxydation additionnelle.

O

O

Ces produits colorés peuvent notamment se présenter sous la forme de pigments et être utilisés à titre de colorant direct pour la teinture directe des cheveux ou bien encore être incorporés dans des produits cosmétiques tels que par exemple dans des produits de maquillage.

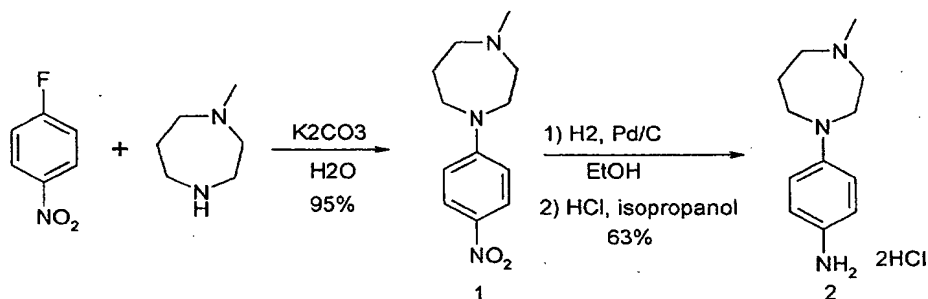
5 La présente invention a enfin pour objet les nouveaux dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) à l'exception du 4-(4-méthyl-[1,4] diazèpan-1-yl)-phénylamine.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

10

**EXEMPLES****Exemple 1 : Synthèse du 4-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-phénylamine dichlorhydrate (2)**

5

**Etape 1 : synthèse du 1-Méthyl-4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (1):**

Le fluoronitrobenzène (10,3 g, 0,073 mol.) est mis en solution dans l'eau puis le carbonate de potassium (12,1 g, 0,0876 mol.) est ajouté. Le 1-méthyl [1,4] diazépane (10g, 0,0876 mol.) est introduit puis le milieu réactionnel est chauffé à reflux ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ) pendant 5 heures. On refroidit le milieu. Il se forme un précipité que l'on filtre et que l'on lave à l'eau. On récupère un solide jaune qui est séché à  $45^\circ\text{C}$  dans une étuve à vide. (16,21 g, Rdt = 94,5%).

15

**Données spectroscopiques :**

- 1 H-RMN (DMSO  $d_6$ , 200 MHz) : 1.63-1.75 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.22-2.33 (m, 2H), 2.40-2.45 (m, 2H), 3.34-3.51 (m, 4H), 6.58-6.66 (m, 2H), 7.79-7.88 (m, 2H)

**Etape 2 : synthèse du 4-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-phénylamine, dichlorhydrate (2) :**

Dans un réacteur à hydrogèner en inox, on dissout partiellement 6 g de 1-Méthyl-4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (1) (25,5 mmol) dans 300 ml d'éthanol. On ajoute 2,1 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1800 tours/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 12 bars à température ambiante pendant 4 heures. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 9.6 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 50



ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis séché sous vide en présence de potasse. On obtient ainsi 4,5 g (63%) de 4-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-phénylamine, dichlorhydrate (2) sous forme d'un solide blanc.

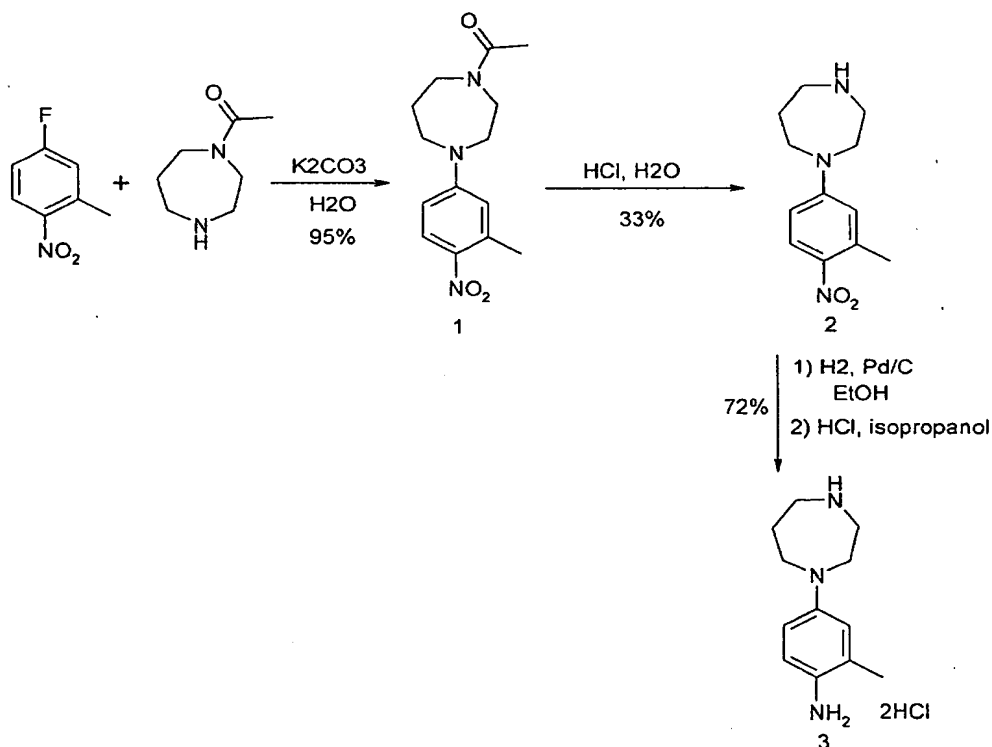
5

**Données spectroscopiques :**

- 1 H-RMN (D<sub>2</sub>O d<sub>6</sub>, 400 MHz) : 2.16 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.77 (s, 3H), 3.08-3.15 (m, 2H), 3.38-3.46 (m, 4H), 3.73-3.80 (m, 2H), 6.82 (d, J=9.2 Hz, 2H), 7.21 (d, J=9.2Hz, 2H)
- 10 ▪ 13C-RMN (MeOD, 100 MHz) : 23.3, 43.05, 43.44, 46.85, 54.90, 55.88
- Spectre de masse : spectre en accord avec la structure

**Exemple 2 : Synthèse du 4-[1,4]Diazépan-1-yl-2-méthyl-phénylamine, dichlorhydrate (3)**

15



Etape 1 : synthèse du 1-(3-Méthyl-4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (1):

La fluoronitrobenzène (9,1 g, 0,0586 mol.) est mis en solution dans l'eau (50 ml) puis on ajoute le carbonate de potassium (9,7 g, 0,0703 mol.) et la 1-acétyl-[1,4]diazépane (10 g, 0,0703 mol.). On chauffe à 95°C pendant 6 heures, on obtient une solution orange. On refroidit ensuite à température ambiante, il y a alors apparition d'une pâte collante orange. On enlève le maximum d'eau du milieu réactionnel. Puis on ajoute de l'isopropanol à la pâte jusqu'à précipitation d'un solide jaune. On filtre et on obtient, après séchage dans une étuve à vide à 45°C, une poudre jaune qui correspond au 1-(3-Méthyl-4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (1). (8,7g ; Rdt = 53,6 %)

Données spectroscopiques :

- 1 H-RMN (DMSO d6, 200 MHz) : 1.57-1.81 (m, 5H), 2.39 (s, 3H), 3.13-3.25 (m, 4H), 3.38-3.52 (m, 5H), 3.60-3.65 (m, 1H), 6.56-6.63 (m, 2H), 7.79-7.85 (m, 1H)

Etape 2 : synthèse du 1-(3-Méthyl-4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (2):

Le 1-(3-Méthyl-4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane 1 (8 g, 0,0289 mol.) est mis en suspension dans une solution d'HCl à 37% (29 ml) dans de l'eau (145 ml). On chauffe à reflux (100° c) pendant 30 heures. On laisse refroidir, on obtient alors un précipité marron. On ajoute environ 30 ml de soude à 35 % jusqu'à pH= 7. Le milieu réactionnel est ensuite concentré jusqu'à l'apparition d'un solide. Après filtration, ce solide est recristallisé dans un mélange isopropanol/méthanol. On obtient ainsi une poudre marron correspondant au 1-(3-Méthyl-4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (2). (2,4 g, Rdt = 33 %)

Données spectroscopiques :

- 1 H-RMN (DMSO d6, 200 MHz) : 2.18 (m, 2H), 2.65 (s, 3H), 3.12-3.14 (m, 2H), 3.25 (m, 2H), 3.70-3.76 (m, 2H), 3.92 (m, 2H), 6.84 (m, 2H), 8.02-8.12 (m, 1H), 9.03-9.33 (m, 1H)

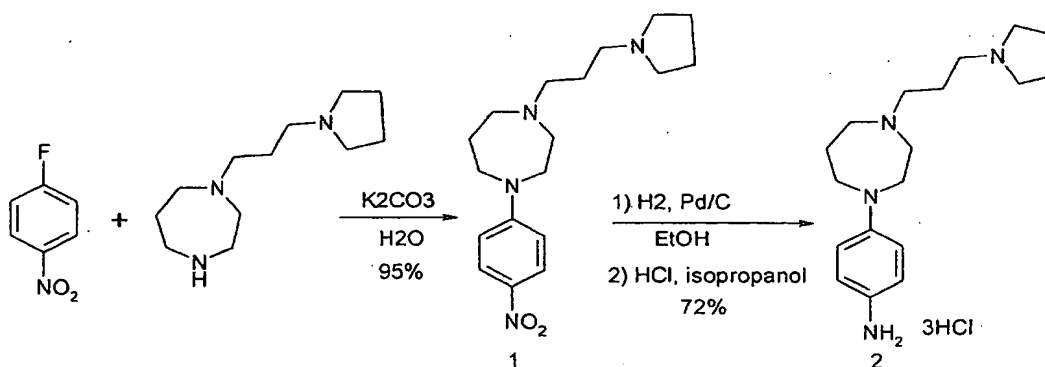
Etape 3 : synthèse du 4-[1,4]Diazépan-1-yl-2-méthyl-phénylamine, dichlorhydrate (3):

Dans un réacteur à hydrogène en inox, on dissout 2,34 g de 1-(3-Méthyl-4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane 2 (9,96 mmol) dans 150 ml d'éthanol. On ajoute 1,2 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1800 tours/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 9 bars à température ambiante pendant 3 heures. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 3,7 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 16 ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis séché sous vide en présence de potasse. On obtient ainsi 2 g (72%) de 4-[1,4]Diazépan-1-yl-2-méthyl-phénylamine, dichlorhydrate (3) sous forme d'un solide blanc.

**Données spectroscopiques :**

- 1 H-RMN (D<sub>2</sub>O d<sub>6</sub>, 200 MHz) : 1.92-1.99 (m, 2H), 2.09 (m, 3H), 3.03-3.09 (m, 2H), 3.18-3.23 (m, 2H), 3.36-3.40 (m, 2H), 3.56-3.61 (m, 2H), 6.59-6.60 (m, 2H), 7.00 (d, J=8.7 Hz, 1H)
- Spectre de masse : spectre conforme

**Exemple 3 : Synthèse du 4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazépan-1-yl]-phénylamine, trichlorhydrate (2)**



**Etape 1 : synthèse du 1-(4-Nitro-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazépane (1):**

Le fluoronitrobenzène (5,56 g, 39,43 mmole) est mis dans l'eau, puis on ajoute le carbonate de potassium (6,55 g, 47,31 mmole) et la 1-(3-Pyrrolidiropropyl)-homopiperazine (10 g, 47,31 mmole). On chauffe à 85° pendant 4 heures puis on

refroidit à température ambiante. On filtre et on récupère après séchage dans une étuve à vide à 45°C un solide jaune (12,5 g, rdt = 95,5 %).

**Données spectroscopiques :**

- 5     ■ 1 H-RMN (DMSO d6, 200 MHz) : 1.55-1.71 (*m*, 6H), 1.90-1.96 (*m*, 2H), 2.32-2.61 (*m*, 10H), 2.75-2.80 (*m*, 2H), 3.63-3.73 (*m*, 4H), 6.89 (*d*, J=9.4 Hz, 2H), 8.09 (*d*, J=9.4 Hz, 2H)

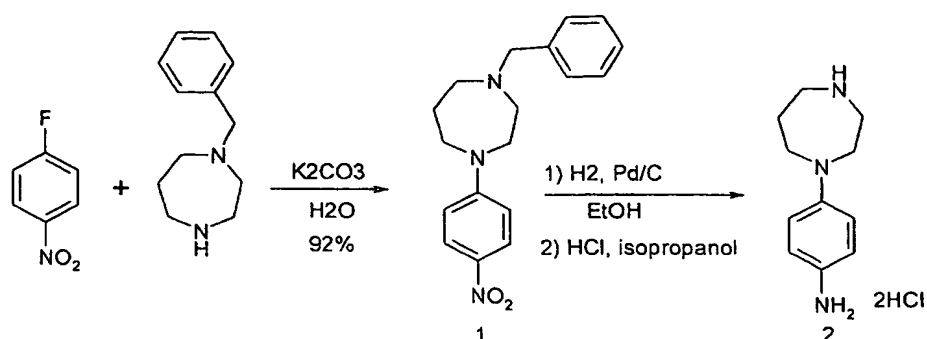
**Etape 2 : synthèse du 4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazépan-1-yl]-phénylamine, trichlorhydrate (2):**

- 10     Dans un réacteur à hydrogéner en inox, on dissout 6,6 g de 1-(4-Nitro-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazépane (1) (19,9 mmol) dans 330 ml d'éthanol. On ajoute 2,3 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1800 tours/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de
- 15     10 bars à température ambiante pendant 3 heures. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 9,1 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 40 ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis séché sous vide en présence de
- 20     potasse. On obtient ainsi 5,9 g (72%) de 4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazépan-1-yl]-phénylamine, trichlorhydrate (2) sous forme d'un solide blanc.

**Données spectroscopiques :**

- 25     ■ 1 H-RMN (D2O d6, 500 MHz) : 2.02-2.04 (*m*, 2H), 2.18 (*m*, 2H), 2.18-2.31 (*m*, 4H), 3.12-3.14 (*m*, 2H), 3.30-3.35 (*m*, 4H), 3.57-3.59 (*m*, 2H), 3.71-3.72 (*m*, 2H), 3.87 (*m*, 2H) 6.94 (*d*, J=8.9 Hz, 2H), 7.32 (*d*, J=8.9 Hz, 2H)
- Spectre de masse : spectre en accord avec la structure

**Exemple 4 : Synthèse du 4-[1,4]Diazépan-1-yl-phénylamine, dichlorhydrate (2)**



**Etape 1 : synthèse du 1-Benzyl-4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane (1):**

On met le fluoronitrobenzène (3,09 g, 21,9 mmoles) dans l'eau (14 ml), puis on ajoute le carbonate de potassium (3,64 g, 26,28 mmoles) et le 1-benzyl homopiperazine (5 g, 26,28 mmoles). On fait chauffer à 90°C pendant 4h20 et ensuite on refroidit à température ambiante. On filtre le précipité formé, on obtient un solide jaune. On récupère 6,30g (92.5%) de produit.

**Données spectroscopiques :**

- 10    ▫ 1 H-RMN (DMSO d6, 500 MHz) : 2.08-2.16 (m, 2H), 2.74-2.80 (m, 2H), 2.92-2.97 (m, 2H), 3.85-3.92 (m, 6H), 7.07 (d, J=9.5 Hz, 2H), 7.44-7.59 (m, 5H), 8.27 (d, J=9.5 Hz, 2H)

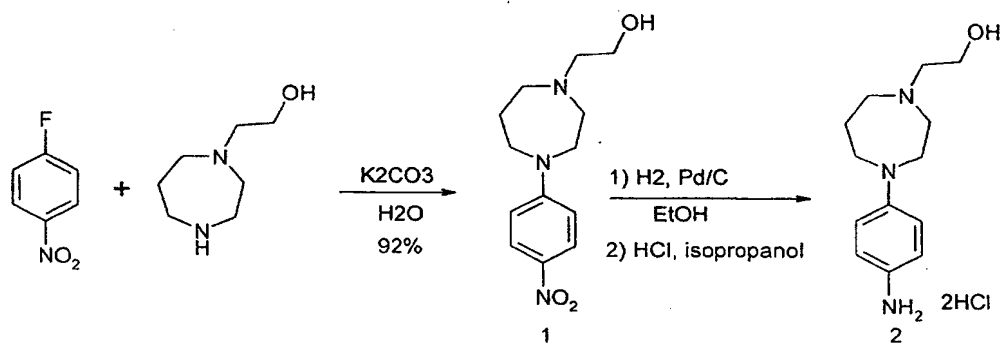
**Etape 2 : synthèse du 4-[1,4]Diazépan-1-yl-phénylamine, dichlorhydrate (2):**

- 15    Dans un réacteur à hydrogéner en inox, on dissout 6,3 g de 1-Benzyl-4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane 1 (22,26 mmol) dans 170 ml d'éthanol. On ajoute 2,3 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1800 tours/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 11 bars, on chauffe jusqu'à une température de 60°C puis on laisse refroidir pendant 3,5 heures.
- 20    Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 7,6 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 30 ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis séché sous vide en présence de potasse. On obtient ainsi 4,6 g de 4-[1,4]Diazépan-1-yl-phénylamine, dichlorhydrate (2) sous forme d'un solide blanc.
- 25

**Données spectroscopiques :**

- 1 H-RMN (D<sub>2</sub>O, 500 MHz) : 2.23-2.28 (m, 2H), 3.36-3.39 (m, 2H), 3.52-3.54 (m, 2H), 3.65-3.69 (m, 2H), 3.89-3.91 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 7.37 (m, 2H)
- Spectre de masse : spectre en accord avec la structure

5

**Exemple 5 : Synthèse du 2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthanol, dichlorhydrate (2)****Etape 1 : synthèse du 2-[4-(4-Nitro-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthanol (1):**

- 10 La fluoronitrobenzène (2,03 g, 14,4 mmol) est mis dans l'eau (10 ml), puis on ajoute le carbonate de potassium (2,4 g, 17,3 mmol) et la 1-(2-hydroxyethyl)homopiperazine. On chauffe à 95°C pendant 4 heures, puis on refroidit à température ambiante et on filtre. On récupère une poudre orange foncée que l'on met à l'étuve (3,5g, Rdt = 91,7%).

15

**Données spectroscopiques :**

- 1 H-RMN (DMSO d<sub>6</sub>, 200 MHz) : 1.66-1.78 (m, 2H), 2.37-2.48 (m, 6H), 2.63-2.68 (m, 2H), 3.29-3.35 (m, 2H), 3.44-3.69 (m, 4H), 4.26 (m, 1H), 6.66-6.74 (m, 2H), 7.86-7.95 (m, 2H)

20

**Etape 2 : synthèse du 2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthanol, dichlorhydrate (2) :**

- Dans un réacteur à hydrogéner en inox, on dissout 6,9 g de 2-[4-(4-Nitro-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthanol (26,04 mmol) dans 350 ml d'éthanol. On ajoute 2,5 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1800 tours/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 9
- 25

bars pendant 4,5 heures. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 9,8 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 40 ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis séché sous vide en présence de potasse. On obtient ainsi 7,8 g de 2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanol, dichlorhydrate (2) sous forme d'un solide blanc.

**Données spectroscopiques :**

- 10
- 1 H-RMN (D<sub>2</sub>O d<sub>6</sub>, 500 MHz) : 2.17-2.18 (m, 1H), 2.49-2.50 (m, 1H), 3.10-3.21 (m, 4H), 3.41-3.55 (m, 4H), 3.78-3.81 (m, 4H), 6.83 (m, 2H), 7.22 (m, 2H)
  - Spectre de masse : spectre en accord avec la structure
  - Analyse élémentaire

	% C	% H	% N	% O	% Cl
<u>Théorie</u>	50.66	7.52	13.63	5.19	23
Trouvé	50.17	7.53	13.59	5.49	22.99

15

**Exemples de compositions**

On a préparé les compositions suivantes (teneur des bases et coupleurs en mole)

Exemples	6	7	8	9	10	11	12
4-[1,4]Diazepan-1-yl-2-méthyl-phénylamine, dichlorhydrate	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	-	-	-
4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine, trichlorhydrate	-	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
Dihydroxy 1,3 benzène	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-
1-β-hydroxyéthoxy-2,4-diaminobenzène, 2HCl	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-
2-méthyl-5-amino phénol	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-	$3 \times 10^{-3}$
Support de teinture	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

Exemples	13	14	15	16	17	18	19	20
4-[1,4]Diazepan-1-yl-phénylamine, dichlorhydrate	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	-	-	-	-
2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol, dichlorhydrate	-	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
Dihydroxy 1,3 benzène	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-
1-β-hydroxyéthoxy-2,4-diaminobenzène, 2HCl	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-
2-méthyl-5-amino phénol	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$	-	-	-	$3 \times 10^{-3}$
Support de teinture	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g



Support de teinture (\*)

	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0	g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69	g M.A.
5	- Acide oléique	3,0	g
	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0g	
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
10	- Alcool oléique	5,0	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
15	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
	- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
20	- Ammoniaque à 20 % de $\text{NH}_3$	10,0	g

Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs naturels ou permanentés. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

La couleur des mèches a été évaluée dans le système  $L^*a^*b^*$ , au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA.

Dans l'espace  $L^*a^*b^*$ , la clarté est indiquée par la valeur  $L^*$  sur une échelle de 0 à 100 alors que les coordonnées chromatiques sont exprimées par  $a^*$  et  $b^*$  qui indiquent deux axes de couleur,  $a^*$  l'axe rouge-vert et  $b^*$  l'axe jaune-bleu.

Selon ce système, plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire et peu intense. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

Les résultats sont reportés dans le tableau 1 ci dessous

5

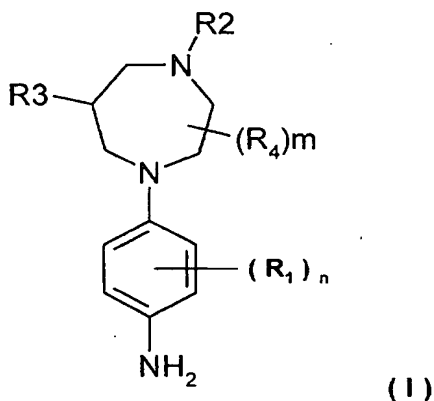
TABLEAU 1

Exemples	Nature des mèches	L*	a*	b*
Réf.1	naturelle	61,06	0,72	11,74
Réf.2	permanentée	59,7	0,24	9,10
6	naturelle	50,38	3,45	7,46
7	naturelle	38,86	5,30	5,97
8	naturelle	28,26	-0,41	-12,60
9	naturelle	32,71	10,85	-7,57
10	naturelle	32,01	5,87	3,38
11	naturelle	27,47	-0,98	-11,14
12	naturelle	33,39	8,39	-7,77
13	naturelle	55,66	4,21	10,12
14	naturelle	49,12	3,93	9,59
15	naturelle	39,85	-5,27	-0,29
16	naturelle	45,92	-0,57	-3,41
17	naturelle	39,97	1,53	5,77
	permanentée	33,47	2,56	5,98
18	naturelle	30,79	5,35	4,86
	permanentée	25,74	4,60	3,94
19	naturelle	22,04	2,19	-10,60
	permanentée	20,04	1,67	-5,66
20	naturelle	25,15	9,51	-5,83
	permanentée	20,50	6,67	-4,54

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu approprié, une base d'oxydation de formule (I) suivante ou les sels d'addition correspondants

5



dans laquelle :

- $R_1$  représente
  - 10 - un atome d'halogène, de préférence chlore ou brome ;
  - une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_6$ , saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant former un cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupement  $SO_2$ ,
  - 15 ou lorsque le carbone est terminal par un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore ou de brome ; ledit radical  $R_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
  - $n$  est compris entre 0 et 4 inclus, étant entendu que lorsque  $n$  est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux  $R_1$  peuvent être identiques ou différents,
- 20 ◦  $R_2$  représente
  - un atome d'hydrogène ;
  - un radical alkyle pouvant être insaturé, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux carboxylique, alkylcarbonyle, alcoxycarbonyle, carbamoyle, mono- ou di-alkylcarbamoyle, hétérocyclique azoté, oxygéné et/ou soufré, saturé et/ou insaturé à 4,
  - 25 5, 6 ou 7 atomes ;

- un radical alkyle pouvant être insaturé, substitué en position 2 ou plus par un ou plusieurs radicaux hydroxy, alcoxy, amino, mono- ou di-alkylamino, thiol ou halogène ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical alkoxycarbonyle ;
- 5 - un radical mono- ou di-alkylcarbamoyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical  $R_6R_7N-C=NR_5$ - où  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent un hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical hydroxyalkyle, de préférence  $R_5$  est l'hydrogène et  $R_6$  et  $R_7$  sont choisis parmi l'hydrogène ou un méthyle,
- 10 •  $R_3$  représente
  - un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle pouvant être insaturé ;
  - un radical hydroxy,
  - un radical hydroxyalkyle ;
- 15 - un radical alcoxy ;
- un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical amino,
- 20 - un radical moalkylamino ou dialkylamino ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle ou hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy- et amino- alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- 25 - un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- 30 •  $R_4$  représente
  - un radical alkyle pouvant être insaturé ;
  - un radical hydroxyalkyle ;

- un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle, l'amine pouvant être mono ou disubstitué par un radical alkyle,
- 5 acétyle, hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy- et amino- alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- 10 - un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- o m est compris entre 0 et 4 inclus, étant entendu que lorsque m est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux  $R_4$  peuvent être identiques ou différents.
- 15 2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle  $R_1$  est un radical alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, alcoxy, hydroxyalcoxy.
- 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans  $R_1$  est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, 2-hydroxyéthoxy.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle n est égal à 0 ou 1.
- 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_2$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, un radical alkyle substitué par un hétérocyclique azoté et/ou oxygéné, saturé ou insaturé, à 4, 5 ou 6
- 25 atomes, un radical alkoxycarbonyle, un radical alkyle substitué en position 2 ou plus par un ou plusieurs radicaux hydroxy.
- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_2$  est le radical 2-hydroxyéthyl, le radical 3 (1-pyrrolidinyl)propyle, le radical méthyle, le radical acétyle, l'hydrogène.
- 30 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, un radical alkyle

substitué par un ou plusieurs hydroxy, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino, un radical carboxyle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_3$  est choisi parmi le radical hydrogène, le radical hydroxyle, le radical carboxyle, le radical amino, le radical hydroxyméthyle, le radical aminométhyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_4$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy, un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino, un radical carboxyle.

10. 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle  $R_4$  est choisi parmi l'hydrogène.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la base d'oxydation de formule (I) est choisie parmi

4-(4-Méthyl-[1,4]diazepan-1-yl)-phénylamine

4-[1,4]Diazepan-1-yl-phénylamine

4-[4-(3-Pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine

2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanol

1-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanone

4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazepane-1-carboxamidine

4-(4-Amino-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazepane-1-carboxamidine

1-(4-Amino-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ol

1-(4-Amino-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ylamine

1-(4-Amino-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ol

1-(4-Amino-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ylamine

1-(4-Amino-phényl)-4-(2-hydroxy-ethyl)-[1,4]diazepan-6-ol

2-[6-Amino-4-(4-amino-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanol

2-[4-(4-Amino-phényl)-6-hydroxyméthyl-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanol

2-Méthyl-4-(4-méthyl-[1,4]diazepan-1-yl)-phénylamine

4-[1,4]Diazepan-1-yl-2-méthyl-phénylamine

2-Méthyl-4-[4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-1-yl]-phénylamine

2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanol

1-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanone

4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepane-1-carboxamidine  
4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazepane-1-carboxamidine  
1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ol  
1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-méthyl-[1,4]diazepan-6-ylamine  
1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ol  
1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-(3-pyrrolidin-1-yl-propyl)-[1,4]diazepan-6-ylamine  
1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-4-(2-hydroxy-ethyl)-[1,4]diazepan-6-ol  
2-[6-Amino-4-(4-amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazepan-1-yl]-ethanol  
2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-6-hydroxyméthyl-[1,4]diazepan-1-yl]-éthanol

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la ou les bases d'oxydation de formule (I) sont présentes en quantité comprise 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 %.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques et les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications comprenant une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un colorant direct.

16. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, et qu'on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant.

20 17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

5 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17 dans lequel l'agent oxydant est appliqué sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 sur les fibres.

10 20. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

21. Produit coloré susceptible d'être obtenu par condensation oxydative d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

15 22. Dérivé de paraphénylènediamine de formule (I) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 à l'exception du 4-(4-méthyl-[1,4] diazepan-1-yl)-phénylamine.





2828488

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 607922  
FR 0110597

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 98 58926 A (CELLTECH THERAPEUTICS LTD ;DAVIS JEREMY MARTIN (GB); DAVIS PETER D) 30 décembre 1998 (1998-12-30) * page 51, ligne 5 *	1-11	C07D243/08 A61K7/13
X	WO 00 47558 A (CHIBA KENJI ;NAKA YOICHI (JP); OHTSUKI MAKIO (JP); ISHIBUCHI SEIGO) 17 août 2000 (2000-08-17) -& EP 1 176 140 A (MITSUBISHI PHARMA CORP) 30 janvier 2002 (2002-01-30) * page 48; exemple 57 *	1-4,7-10	
X	JP 11 139969 A (TANABE SEIYAKU CO LTD) 25 mai 1999 (1999-05-25) * exemple 218 *	1-4,7-10	
E	WO 02 06278 A (ARORA SUDERSHAN K ;MEHTA ANITA (IN); RAY ABHIJIT (IN); DAS BISWAJI) 24 janvier 2002 (2002-01-24) * page 84; exemple 55C *	1-4,7-10	
A,D	WO 98 38175 A (HENKEL KGAA ;HOEFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND (DE); ROSE DAVID) 3 septembre 1998 (1998-09-03) * exemple 1 * * revendications 1,7 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C07D A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 avr11 2002		Seitner, I	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P4/C14)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO.**

FR 0110597 FA 607922

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'02-04-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9858926 A	30-12-1998	AU 8117798 A	04-01-1999
		EP 0989985 A1	05-04-2000
		WO 9858926 A1	30-12-1998
		US 6133257 A	17-10-2000
WO 0047558 A	17-08-2000	AU 2460600 A	29-08-2000
		EP 1176140 A1	30-01-2002
		WO 0047558 A1	17-08-2000
JP 11139969 A	25-05-1999	AUCUN	
WO 0206278 A	24-01-2002	WO 0206278 A1	24-01-2002
WO 9838175 A	03-09-1998	DE 19707545 A1	27-08-1998
		AU 731108 B2	22-03-2001
		AU 6722998 A	18-09-1998
		BR 9807857 A	22-02-2000
		CN 1248250 T	22-03-2000
		WO 9838175 A1	03-09-1998
		EP 0966449 A1	29-12-1999
		HU 0001491 A2	28-09-2000
		JP 2001513766 T	04-09-2001
		NO 994115 A	25-08-1999
		PL 335025 A1	27-03-2000
		SK 115599 A3	16-05-2000
		US 6165230 A	26-12-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**